



## [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88102258.6

[45]授权公告日 1995年1月4日

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C09K 11/80

[24] 颁证日 94.10.23

[21] 申请号 88102258.6

[22] 申请日 88.4.11

[30] 优先权

[32] 87.4.14 [33] NL [31] 8700876

[73] 专利权人 菲利浦光灯制造公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 约翰纳斯·葛迪弗烈达斯·弗利斯当克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

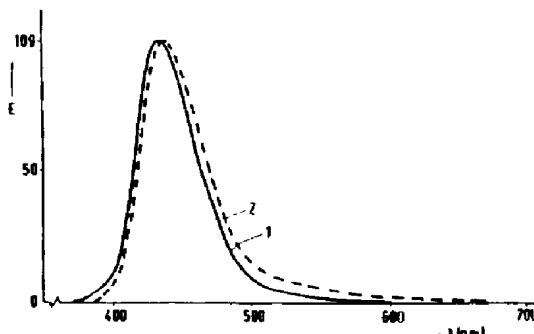
代理人 何耀煌 曹济洪

说明书页数: 附图页数:

[54] 发明名称 配备具有发光六铝酸钡的发光荧光屏的  
低压汞汽放电管

[57] 摘要

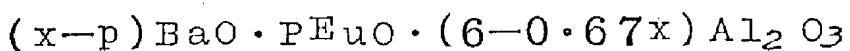
一种用  $\text{Eu}^{2+}$  激活的、主要具有  $\beta$ -氧化铝晶体结构的发光六铝酸钠，该铝酸盐由分子式  $(x-p)\text{BaO} \cdot \text{PEuO} \cdot (6-0.67x)\text{Al}_2\text{O}_3$  所定义，其中  $0.90 < x < 1.22$ ， $0.005 < p < 0.25$  以及其中 1 至 20mol% 的  $\text{BaO}$  被  $\text{CaO}$  和  $0.67\text{Li}_2\text{O}$  中至少一种氧化物所置换。图 2。



# 权 利 要 求 书

CPEL885134

1. 一种配备有发光荧光屏的低压汞蒸汽放电管，该发光荧光屏在支撑物上有一发光层，该发光层包括用 $\text{Eu}^{2+}$ 激活的发光六铝酸钡，该铝酸钡主要具有 $\beta'$ -氧化铝晶体结构。其特征在于：该铝酸盐由下述分子式所定义：



其中  $0.90 \leq x \leq 1.22$ ,  $0.005 \leq p \leq 0.25$  以及其中 1 至 20 mol % 的  $\text{BaO}$  被  $\text{CaO}$  和 0.67  $\text{Li}_2\text{O}$  中至少一种氧化物所置换。

2. 根据权利要求1所述的低压汞蒸汽放电管，其特征在于：其中， $1.05 \leq x \leq 1.20$  以及其中 5 至 15 mol % 的  $\text{BaO}$  被  $\text{CaO}$  和／或  $\text{Li}_2\text{O}$  所置换。

配备具有发光六铝酸钡的发光  
荧光屏的低压汞蒸汽放电管

本发明涉及一种配备有发光荧光屏的低压汞蒸汽放电管，该发光荧光屏在支撑物上有一发光层，该发光层包括用 $\text{Eu}^{2+}$ 激活的发光六铝酸钡，该铝酸钡主要具有 $\beta'$ —氧化铝晶体结构。

英国专利说明书 1,190,520 (PHN 2878) 公开了用 $\text{Eu}^{2+}$ 激活的 Ba 和 / 或 Sr 和 / 或 Ca 的铝酸盐，该铝酸盐由公式  $\text{Ba}_x \text{Sr}_y \text{Ca}_z \text{Eu}_p \text{Al}_{12} \text{O}_{19}$  定义，其中， $x + y + z + p = 1$  以及  $0.001 \leq p \leq 0.1$ 。所述专利说明书对这些有效的发光材料的晶体结构细节未作任何说明。然而，众所周知，这些材料具有六方晶系晶体结构 [设想该六方晶系晶体结构是与矿物磁铅石 ( $\text{BaFe}_{12} \text{O}_{19}$ ) 的结构有关的]。对于由上述公式定义的六铝酸锶和六铝酸钙，已经证明情况确实是这样。

但是，《Mat. Res. Bull.》中的一篇文章 (1986 年 Vol. 21, PP. 1305—1310) 证明：六铝酸钡以两种不同的态出现，即，具有 $\beta$ —氧化铝晶体结构的贫钡态和具有 $\beta'$ —氧化铝晶体结构的富钡态。所述两种氧化铝态的结构是六角形的、并且，虽然这些结构与磁铅石的结构有关，但是却与它明显不同，并且彼此也明显不同。该文章还指出：当在短波紫外线 (例

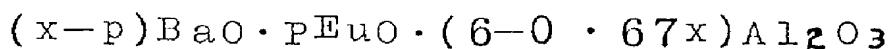
如 254 nm ) 激励下用  $\text{Eu}^{2+}$  激活时, 这些六铝酸钡就有效地发光。此时,  $\beta$ —氧化铝态显示一种兰—绿色的辐射, 其谱带在大约 476 nm 处具有最大值, 并且具有大约 135 nm 的半值宽度; 而  $\beta'$ —氧化铝态发射兰光, 其谱带在大约 437 nm 处具有最大值, 并且具有大约 55 nm 的半值宽度。

根据所述文章, 可以分别用由  $\beta$ —氧化铝和  $\beta'$ —氧化铝所导出的各分子式来描述六铝酸钡所呈现的两种态。通过用  $\text{Ba}^{2+}$  离子置换  $\beta$ —氧化铝分子式  $\text{Na}_{1.11} \text{Al}_{11} \text{O}_{17}$  中和  $\beta'$ —氧化铝分子式  $\text{Na}_{1.5} \text{Al}_{10.5} \text{O}_{16.5}$  中 75% 的  $\text{Na}^+$  离子以及用  $\text{O}^{2-}$  离子置换所述两个分子式中剩余的 25% 的  $\text{Na}^+$  离子, 就得到具有  $\beta$ —氧化铝结构的贫钡态的分子式  $\text{Ba}_{0.75} \text{Al}_{11} \text{O}_{17.25}$  以及具有  $\beta'$ —氧化铝结构的富钡态的分子式  $\text{Ba}_{1.125} \text{Al}_{10.5} \text{O}_{16.875}$ 。在这些分子式中, 每个分子中主要离子数目的和 (分别是  $\text{Ba}^{2+} + \text{O}^{2-}$  以及  $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$ ) 等于 18。

用  $\text{Eu}^{2+}$  激活的、具有  $\beta'$ —氧化铝结构的六铝酸钡的较窄谱带辐射 (在 437 nm 处具有最大值) 非常合乎若干应用场合的需要。但是, 这种材料有一个缺陷: 在制备过程中, 除了所需要的  $\beta'$ —氧化铝结构的富钡态之外, 还获得具有  $\beta$ —氧化铝结构的贫钡态的干扰分量。甚至在从与  $\beta'$ —氧化铝态相联系的理想配比量出发的情况下, 也可能出现干扰的副态。由此导致所述六铝酸钡产生相当大的一部分波长大于 500 nm 的辐射。因此, 所述材料实际上不大适用, 例如不大适于作为一种低压汞蒸汽放电灯中的兰光成份 (该放电灯配备有发射三种窄带光谱的发光材料 (所谓的三线灯) )。

本发明的目的是要提供一种配备有发光荧光屏的低压汞蒸气放电管，该荧光屏包括主要具有 $\beta'$ -氧化铝晶体结构、因而显著地抑制波长大于500nm的辐射的、由 $\text{Eu}^{2+}$ 激活的发光六铝酸钡。

根据本发明，由 $\text{Eu}^{2+}$ 激活的、主要具有 $\beta'$ -氧化铝晶体结构的发光六铝酸钡的特征在于：该铝酸钡由以下公式定义



其中， $0 \cdot 90 \leq x \leq 1 \cdot 22$ ， $0 \cdot 005 \leq p \leq 0 \cdot 25$ 以及用氧化物 $\text{CaO}$ 和 $0 \cdot 67\text{Li}_2\text{O}$ 中的至少一种氧化物置换上式中1至20mol%的 $\text{BaO}$ 。

测量结果表明：如果该铝酸盐晶格包含 $\text{Ca}$ 和 $\text{Li}$ 元素中的至少一种元素的话，那么，在主要具有 $\beta'$ -氧化铝晶体结构的、用 $\text{Eu}^{2+}$ 激活的该六铝酸钡中，波长大于500nm的辐射显著地减少了。对这种实际情况的一种解释可能是：元素 $\text{Ca}$ 和 $\text{Li}$ 抑制了可能微量存在的具有 $\beta$ -氧化铝结构的六铝酸钡的辐射。第二种可能的解释是：在制备这种发光铝酸盐过程中，元素 $\text{Ca}$ 和 $\text{Li}$ 抑制了具有 $\beta$ -氧化铝结构的六铝酸钡的形成。本发明的六铝酸钡的分子式用氧化物的形式来表示。当 $x = 1 \cdot 125$ 时，基本晶格 $x\text{BaO} \cdot (6-0 \cdot 67x)\text{Al}_2\text{O}_3$ （其中主要离子 $\text{Ba}^{2+} + \text{O}^{2-}$ 之和等于18）与开头一节中提到的分子式 $\text{Ba}_{1.125}\text{Al}_{10.5}\text{O}_{16.875}$ 相对应。实验表明，当 $x$ 值在 $0 \cdot 90 \leq x \leq 1 \cdot 22$ 的范围内时得到 $\beta'$ -氧化铝态。在该情况下，根据本发明，元素 $\text{Ca}$ 和／或 $\text{Li}$ 的应用表现为一种由氧化物 $\text{CaO}$ 和／或 $0 \cdot 67\text{Li}_2\text{O}$ 所置换的氧化物 $\text{BaO}$ （其中主要离子的数目之和保持不

变(即18)。如果该铝酸盐晶格中多于20 mol%的BaO(换句话说,该BaO与被Eu<sup>2+</sup>所置换的BaO一起)被氧化物CaO和0.67Li<sub>2</sub>O中的至少一种氧化物所置换的话,就会产生过多数量的不希望有的副态,例如具有磁铅石晶体结构的六方晶系铝酸钙(CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)以及具有尖晶石结构的铝酸锂(LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)。具有 $\beta'$ —氧化铝晶体结构的六铝酸钡的Eu<sup>2+</sup>辐射由于存在这种副态而受到有害的影响。如果该铝酸盐晶格中被CaO和/或0.67Li<sub>2</sub>O所置换的BaO少于1mol%,那么,由于Ca和/或Li的浓度太低而不能实现所设想的有利的效果。正如通常的实际情况,可以在宽范围内选择本发明的发光铝酸钡中Eu的浓度。上述各浓度可用于获得有效的发射。这意味着,在每mol铝酸盐中有0.005至0.25mol的BaO被Eu<sup>2+</sup>所置换。

根据本发明,以具有如下特征的铝酸钡为佳,即,其中 $1.05 \leq x \leq 1.20$ ,以及5至15mol BaO被CaO和/或0.67Li<sub>2</sub>O所置换。已经用这种浓度的Ca和/或Li获得了最好的结果。

以下将参考附图和若干制备实例来更详细地描述用Eu<sup>2+</sup>激活的本发明的发光六铝酸钡的若干实施例。

在附图中:

图1表示配备有一种荧光屏的低压汞蒸汽放电灯,所述荧光屏包含本发明的用Eu<sup>2+</sup>激活的发光六铝酸钡,以及

图2表示本发明的用Eu<sup>2+</sup>激活的六铝酸钡的发射以及用Eu<sup>2+</sup>激活的、具有 $\beta'$ —氧化铝晶体结构但不包含Ca和/或

Li<sub>2</sub>O 的氧化物的六铝酸钡的发射的光谱能量分布。图中以任意单位绘制了作为波长入的函数的辐射能量 E 的曲线。

图 1 以图解的剖面图的形式表示一个具有管状的玻璃壁 1 的低压汞蒸汽放电灯。在该灯管的两端部设置电极 2 和 3；工作期间，该两电极之间维持放电。该灯容有少量银和作为起动气体的惰性气体。壁 1 构成一个荧光屏，并且作为包含本发明的发光铝酸盐的发光层 4 的支撑物。可以用普通的方法，例如借助包含所述发光材料的悬浮液，在壁 1 上形成层 4。

## 实 施 例 1

用下列材料制成一种混合物：

BaCO <sub>3</sub>	3 · 4 2 4 份
CaCO <sub>3</sub>	0 · 1 6 1 份
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 · 1 7 6 份
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 · 1 7 6 份
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0 · 0 4 9 份

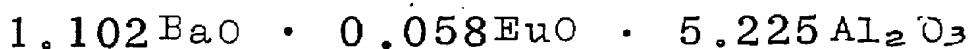
该混合物在弱还原气氛（含有 5 % 体积比氢气的氮气）和 1550 °C 下烧制三次，每次持续一小时。在每次烧制处理之后，将该制品冷却、然后研磨成粉末。下述分子式定义了这样得到的铝酸盐（其中 8 mol % 的 BaO 被 CaO 所置换）

1 · 009 BaO · 0 · 093 CaO · 0 · 058 EuO ·  
5 · 225 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。图 2 中用实线曲线 1 表示当用 254 nm 的辐射激励时，该铝酸盐的发射光谱。为比较起见，虚线曲线 2 表示不包含 CaO 和／或 0 · 67 Li<sub>2</sub>O 的六铝酸钡 0 · 981 BaO ·

0.109 EuO · 5.273 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的发射光谱。图 2 表示与已知的铝酸盐相比，在根据本发明的、含有 Ca 的铝酸盐中，波长大于 500 nm 的辐射受到显著的抑制。

## 实施例 2 至 15

用实施例 1 中所述的相应方法获得若干根据本发明的、具有由以下分子式定义的基本晶格的铝酸盐：



其中，以不同数量的 CaO 和／或 0.67 Li<sub>2</sub>O 代替 BaO。除非另有规定，否则，把 0.67 Li<sub>2</sub>O 加进正烧制的混合物中，成为 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。以下表格 1 说明当用 254 nm 波长的辐射激励时，这些材料以及实施例 1 的材料的总效率 Q (以% 为单位)。该表格还说明紫外线的吸收率 A (以% 为单位) 以及具有最大辐射的波长  $\lambda_{\max}$  (以 nm 为单位)。E<sub>12-88</sub> (以 nm 为单位) 表示 76% 辐射能量的连续波长范围的宽度。剩余的 24% 的辐射能量存在于该范围之外，即，其中 12% 存在于较短波长处，12% 存在于较长波长处。当 E<sub>12-88</sub> 的值较小时，波长大于 500 nm 的辐射的能量也比较小。此外，表格 1 分别用 a 和 b (以 mol % 为单位) 表示被 CaO 和 Li<sub>2</sub>O 置换的 BaO 的数量。如果在六铝酸钡的制备中使用稀释剂的话，就在表中列出该稀释剂。为了比较起见，把在实施例 1 中提到的，不包含 CaO 和／或 Li<sub>2</sub>O 的六铝酸钡也包括在该表中。用 BA I 表示这种铝酸盐。

表 1

实施例	a (mol%)	b (mol%)	稀释剂	Q (%)	A (%)	$\lambda_{max}$ (nm)	$E_{12-88}$ (nm)
1	8	0	$H_3BO_3$	89	86	435	58
2	16	0	$H_3BO_3$	79	86	434	58
3	4	0	$H_3BO_3$	88	87	434	61
4 <sup>1)</sup>	4	0		82	80	435	68
5 <sup>1)</sup>	0	6		84	75	435	66
6	0	6		81	74	436	61
7	0	12		77	73	437	61
8	0	3		82	74	435	62
9 <sup>2)</sup>	0	3		86	89	436	63
10	0	3	$BaF_2$	87	92	436	67
11	0	3	$BaCl_2$	86	80	435	68
12	0	3	$H_3BO_3$	86	85	435	60
13	4	3		84	76	436	59
14	4	9	$H_3BO_3$	86	85	435	58
15	4	4,5	$F_3 \cdot 3H_2O$	86	89	435	58
BAL	0	0		88	91	441	80

注 1 ) 在 1 5 5 0 ℃下烧制两次，每次持续 1 小时，

注 2 ) 所加的 0 · 6 7  $Li_2O$  成为  $LiF$  而不是  $Li_2CO_3$

通过把本发明的铝酸盐与发射紫光的 ( Ce , Tb )

$MgAl_11O_{19}$  以及发射红光的  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  混合，获得一种非常适用于所谓三线灯的混合物。下面表 2 把这种三线混合物与其中使用没有 Ca 和 / 或 Li 替代物的六铝酸盐的类似混合物在不同的发射光线条温 ( 以 K 为单位 ) 下进行比较。该表给出在不同色

温(以 $k$ 为单位)各混合物的相对光通量 $\text{ETA}$ (以 $\text{Lm}/\text{W}$ 为单位)。表中,用 $\text{BAL}-\text{Ca}$ 表示含有本发明的,其中存在 $\text{Ca}$ 的铝酸盐混合物,而用 $\text{BAL}$ 表示具有不包含 $\text{Ca}$ 和/或 $\text{Li}$ 的铝酸盐的混合物。

表 2

色 温 (K)	ETA BAL-Ca (Lm/W)	ETA BAL (Lm/W)
2660	90.5	90.5
2930	89.3	89.1
4015	88.7	88.1
5000	85.8	85.0
6300	84.3	83.3

用铝酸盐 $0.983\text{BaO} \cdot 0.066\text{CaO} \cdot 0.055\text{EuO} \cdot 5.262\text{Al}_2\text{O}_3$ 制作一种具有( $\text{Ce}, \text{Tb}$ ) $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 以及 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 的三线混合物。用这种混合物制作一种 $\text{TL D 36 W}$ 型低压汞蒸汽放电灯,该灯具有初始色点 $x = 0.3832, y = 0.3762$ 以及大约 $3850\text{k}$ 的色温。下面的表3表示在工作了0、100、350、1000小时之后,这些灯管的相应光通量(以 $\text{Lm}/\text{W}$ 为单位)、相对于工作100小时后情况的相对光通量(以%为单位)以及相对于初始色点的色点漂移 $\Delta x / \Delta y$ 。

表 3

工作时间 (小时)	相对光通量		$\Delta x/\Delta y$
	(Lm/W)	(%)	
0	90.89	101.2	0.0000/0.0000
100	89.82	100.0	0.0012/0.0010
350	89.14	99.2	0.0024/0.0028
1000	86.64	96.5	0.0037/0.0047

# 说 明 书 附 图

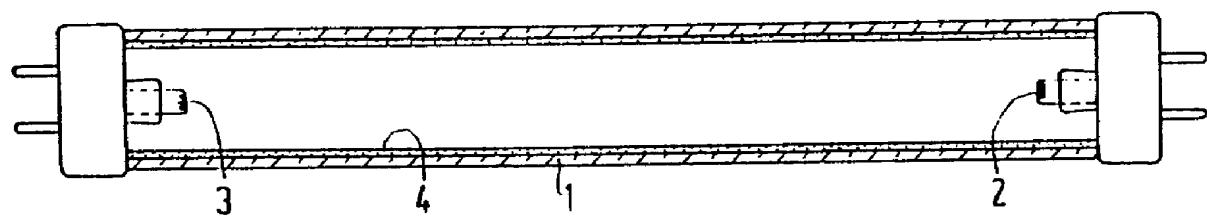


图 1

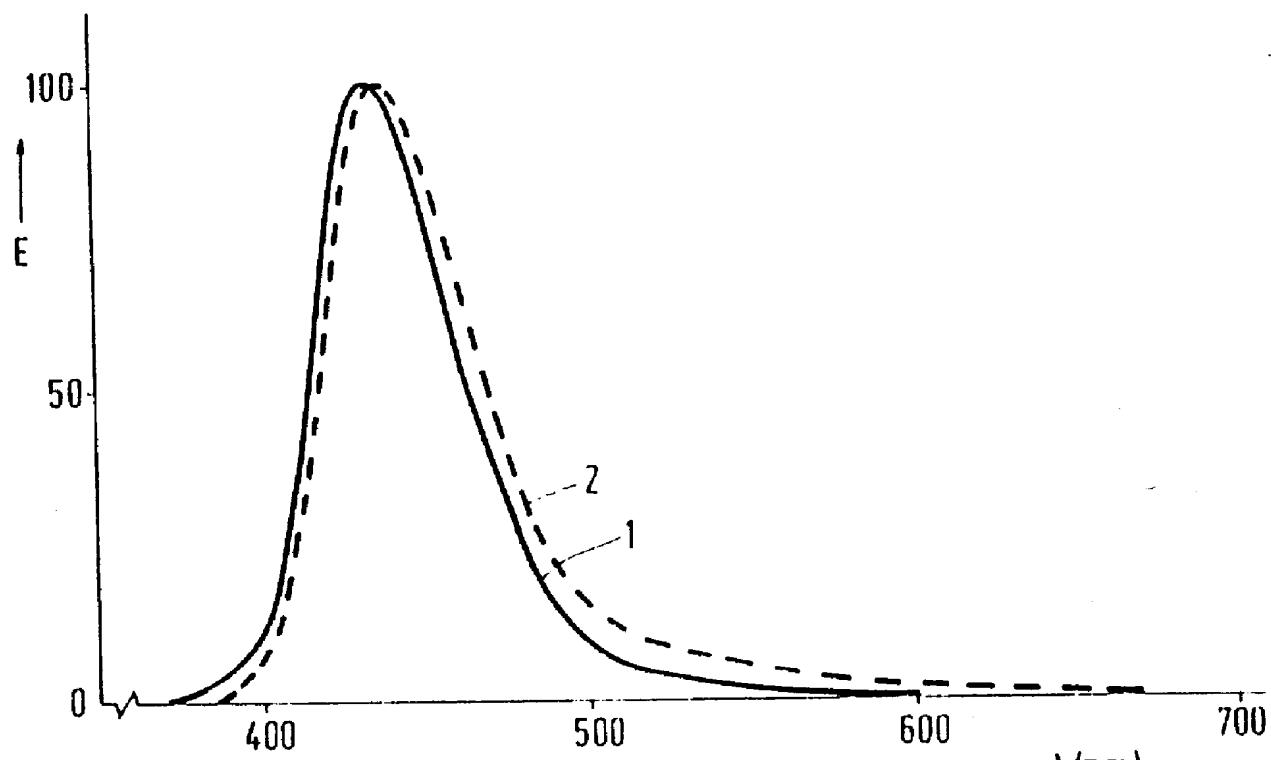


图 2